

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **62070221 A**

(43) Date of publication of application: 31 . 03 . 87

(51) Int. Cl. **C01B 33/26**
A01N 59/16
A61K 33/24
A61K 33/28
A61K 33/30
A61K 33/34
A61K 33/38

(21) Application number: **60185635**

(22) Date of filing: 23 . 08 . 85

(71) Applicant: **HAGIWARA ZENJI KANEBO LTD**
SHINAGAWA NENRYO KK

(72) Inventor: **HAGIWARA ZENJI**
ANDO SATOSHI
NOHARA SABURO

(54) **AMORPHOUS ALUMINOSILICATE HAVING**
ANTIMICROBIAL AND/OR GERMICIDAL ACTION

(57) Abstract:

PURPOSE: To impart improved germicidal effect on various bacteria and molds, by forming a novel amorphous aluminosilicate expressed by a specific composition formula.

CONSTITUTION: An amorphous aluminosilicate, expressed by the formula (M is silver, copper, zinc, mercury, tin, lead, bismuth, cadmium or chromium; n is the valence of M; x is 0.6W1.8; y is 1.3W50) and constituted of porous fine particles having at least 5m²/g specific surface area.



COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-70221

⑪ Int. Cl. *	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和62年(1987) 3月31日
C 01 B 33/26		6750-4G	
A 01 N 59/16		7144-4H	
A 61 K 33/24	A D Z	7252-4C	
33/28		7252-4C	
33/30		7252-4C	
33/34		7252-4C	
33/38		7252-4C	
		審査請求 未請求 発明の数 3 (全17頁)	

⑭ 発明の名称 抗菌および/または殺菌作用を有する無定形アルミノ珪酸塩

⑮ 特 願 昭60-185635

⑯ 出 願 昭60(1985) 8月23日

⑰ 発 明 者 萩 原 善 次 草津市橋岡町3番地の2
⑰ 発 明 者 安 藤 聡 大阪市城東区鴛野西5-1-2-604
⑰ 発 明 者 野 原 三 郎 西宮市高座町13番10号
⑱ 出 願 人 萩 原 善 次 草津市橋岡町3番地の2
⑱ 出 願 人 鐘 紡 株 式 会 社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号
⑱ 出 願 人 品 川 燃 料 株 式 会 社 東京都港区海岸一丁目4番22号
⑲ 代 理 人 弁 理 士 湯 浅 恭 三 外5名

BEST AVAILABLE COPY

明 細 書

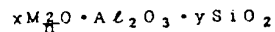
1. [発明の名称]

抗菌および/または殺菌作用を有する無定形

アルミノ珪酸塩

2. [特許請求の範囲]

1. 式



(式中Mは銀、銅、亜鉛、水銀、錫、鉛、ビスマス、カドミウム、またはクロムであり、

nはMの原子価であり、

xは0.6~1.8であり、そして

yは1.3~5.0である)で表わされた抗菌およ

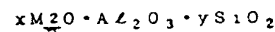
び殺菌作用を有する無定形アルミノ珪酸塩。

2. 比表面積が少なくとも5 m²/gの多孔質の微細粒子より構成されることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の抗菌および/または殺菌作用を有する無定形アルミノ珪酸塩。

3. 特許請求の範囲第1項ないし第4項記載の抗菌および/または殺菌作用を有する無定形アルミノ珪酸塩の熱処理を含む工程を実施することによ

り得られるファイラーに適した吸湿能の少ない微細粒子よりなる活性物質。

4. 式

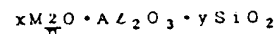


(式中Mは銀、銅、亜鉛、水銀、錫、鉛、ビスマス、カドミウム、またはクロムであり

nはMの原子価であり、

xは0.6~1.8であり、そして

yは1.3~5.0である)で表わされた無定形アルミノ珪酸塩と式



(式中Mはイオン交換性を有する1価あるいは2価の金属(銀、銅、亜鉛、水銀、錫、鉛、ビスマス、カドミウムおよびクロムを除く)又はアンモニウムイオンであり、

nはMの原子価であり、

xは0.6~1.8であり、そして

yは1.3~5.0である)で表わされた無定形アルミノ珪酸塩とからなる抗菌および/または殺菌作用を有する組成物。

5. 比表面積が少なくとも $5 \text{ m}^2/\text{g}$ の多孔質の微細粒子より構成されることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の組成物。

3. [発明の詳細な説明]

本発明は種々の細菌およびカビ類に対して殺菌効果を有する新規な無定形アルミノ珪酸塩（以下時には AMAS という）に関する。

銀および銅が殺菌作用を有することは公知であり、例えば銀は硝酸銀等の水溶液の形態 (Ag^+) で消毒剤として広く利用されてきた。しかしながらかかる溶液状では取扱ひも不便であり、従つて用途の点でも限定される欠点がある。さらに銀やその化合物を活性炭、アルミナ、シリカゲル等の吸着物質に吸着させて殺菌目的に利用することも知られている。上記のような吸着物質に対して単に抗菌性金属やその化合物を物理吸着させるのみでは、活性化状態での殺菌や抗菌効果の持続性、必要とする量の抗菌剤の安定保持、イオン化能力等の点で充分とは言い難い。そこで本発明者等は従来の無機系抗菌剤の欠点を改良する目的で

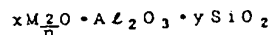
(式中 M は銀、銅、亜鉛、水銀、錫、鉛、ビスマス、カドミウム、またはクロムであり、

n は M の原子価であり；

x は $0.6 \sim 1.8$ であり、そして

y は $1.3 \sim 5.0$ 、好ましくは $1.3 \sim 7$ である)

で表わされた無定形アルミノ珪酸塩と式



(式中 M はイオン交換性を有するナトリウム、カリウム、リチウム、鉄(II)、マグネシウム(II)、カルシウム、コバルト(II)、ニッケル(II)のような1価あるいは2価の金属(銀、銅、亜鉛、水銀、錫、鉛、ビスマス、カドミウムおよびクロムを除く)又はアモニウムイオンであり、

n は M の原子価であり、

x は $0.6 \sim 1.8$ であり、そして

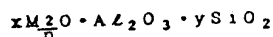
y は $1.3 \sim 5.0$ 、好ましくは $1.3 \sim 7$ である)

で表わされた無定形アルミノ珪酸塩とからなる抗菌および/または殺菌作用を有する組成物に関する。

本発明の無定形アルミノ珪酸塩は以下のように

鋭意研究の結果、抗菌性金属をイオン状態で比表面積が少なくとも $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の特定の多孔質の無定形珪酸塩に固定して安定化させれば、これを用いてより経済的な抗菌金属イオンの保持量で、勃起状態での抗菌や殺菌が理想的に行われ、抗菌効果の持続性、抗菌物質の安定性、安定性ならびに耐熱性等の点でも多くの利点があるために有効で広範な利用が期待されることを見出し、本発明に到達した。

本発明は式



(式中 M は銀、銅、亜鉛、水銀、錫、鉛、ビスマス、カドミウム、またはクロムであり、

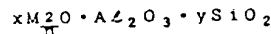
n は M の原子価であり；

x は $0.6 \sim 1.8$ であり、そして

y は $1.3 \sim 5.0$ 、好ましくは $1.3 \sim 7$ である)

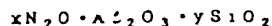
で表わされた抗菌および/または殺菌作用を有する無定形アルミノ珪酸塩に関する。

本発明は又式



$xNa_2O \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2$ を製造する。

アルカリ度が $1.2 \sim 3.5 \text{ N}$ の範囲にあるアルカリ液(溶液-C)を攪拌下に保持し、これに対して遊離アルカリを含有するアルミン酸ナトリウム液(溶液-A)および遊離アルカリを含有する珪酸ナトリウム液(溶液-B)の所定量をそれぞれ個別的に添加して融着性の微細粒子よりなる無定形アルミノ珪酸塩(主成分： $Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2$)を含むスラリー液を生成させ、次いでその熟成を実施して無定形のアルミノ珪酸塩を製造する方法において、前記溶液-Aおよび溶液-Bの溶液-Cへの添加は、得られる混合物中の Si/Al の比が添加中および添加後 $2.4 \sim 7.6$ の範囲内になるように行なわれ、そしてその混合は 55°C 以下で実施され、そして前記のスラリー形成ならびに熟成時の何れの水溶液相のアルカリ度も予め調整された溶液-Cのアルカリ度の $\pm 0.30 \text{ N}$ になるように溶液-Aおよび溶液-Bを調整し、全工程を通じてアルカリ度の変動を抑えることによつて式



(式中xおよびyは前述のとおりである)で表わされたアルミノ珪酸塩が製造される。

他のイオン交換性金属を持つ化合物は上記ナトリウム置換化合物のイオン交換によつて誘導される。

通常のAMASの合成に際して、比表面積(SSA)が少くとも5 ml/g以上の多孔性粒子より構成され、その平均粒子径(Dav)を6μm以下に調製することは極めて容易である。前述のMはイオン交換の特性を有しており、これと後述の抗菌または殺菌性の金属イオンの1種または2種以上の必要量をイオン交換させることによりSSA 5 ml/g AMASの母体即ち固相に安定保持させれば、本発明の抗菌ならびに殺菌作用を有する活性なAMAS組成物が得られる。

本発明で抗菌性金属イオンを保持する母体として使用されるAMASは水に難溶であり、且つ耐熱性も高く高温でも構造的に安定である。これは、既述の如く、 $x\text{M}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2$ を主成分と

するものであり、組成式中のMはイオン交換性を有する例えばNa、K、NH₄等の1価陽イオンやMg、Ca、Fe等の2価陽イオンを表わしている。勿論上記のAMAS中に1価または2価金属の単独または両者の共存は何等支えない。さらに3価以上の多価イオンの少量成分としてのAMASへの存在は差支えない。AMASの交換容量はその組成により支配される。モル比SiO₂/Al₂O₃の増大に伴ない、即ちyの増大につれてAMASのイオン交換容量は次第に減少し、一方M₂Oの係数xに比例して、それは増大する傾向にある。例えば $x\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2$ の組成を有するAMAS(この場合交換イオンはNa⁺)の交換容量はx=1(一定)と仮定時にy=2および3の場合はそれぞれ7.64および5.81 meq/gである。さらにy=7および10の場合はそれぞれ3.42および1.48 meq/gとなる。y=30の場合は交換容量は1.01 meq/gであり、またy=50の場合は、それは0.63 meq/gに過ぎない。かかる交換容量の点より見て、抗菌性金属

イオンをAMASへ有効量保持させるためにも、yは30以下が望ましく、もつとも好ましいyの上限値は7である。本発明で素材として使用されるAMAS($x\text{M}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2$)は合成上xが0.6~1.8範囲のものが得られ、また係数yは1.3以上のものが通常得られる。yが50以上のAMASを素材として使用して本発明の抗菌性組成物を調製することも勿論可能であるが、上記の理由にもとづいて本発明に於ける好ましいyの範囲は1.3~7である。従つて、本発明は、好ましい抗菌ならびに殺菌作用を有するAMAS組成物として、金属酸化物-アルミナ-二酸化珪素を主成分とし、これの一般式が $x\text{M}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2$ で表わされ、前記Mはイオン交換性を有し、さらにアルミナを基準にして金属酸化物の係数xは0.6~1.8また二酸化珪素の係数yは1.3~7の範囲内にあるAMASであつて、該AMASを構成するMの一部または全部が殺菌作用を有する金属イオンで置換されてなることを特徴とする抗菌ならびに殺菌作用を有するAMAS組成物を

提供するものである。上記の組成物中に3価以上の多価陽イオンが少量成分とし共存していても何等支障はない。

本発明の抗菌ならびに殺菌作用を有するAMAS組成物の調製に使用される抗菌作用を有する金属(以下Bと称する)としては、銀、銅(1価または2価)、亜鉛、水銀(1価または2価)、銻(1価または4価)、鉛(2価)、ビスマス(2価)、カドミウム(2価)、クロム(2価または3価)の群より選ばれた何れか1種または2種以上の金属が挙げられる。上記の特定された単独または複数以上の抗菌Bイオンを含有する塩類溶液と前述の特定されたAMAS中のM(固相中の金属)とのイオン交換を常温または高温で適当な条件下に実施すれば $\overline{\text{M}} + \text{B} \rightleftharpoons \overline{\text{B}} + \text{M}$ の反応により、抗菌性金属イオンは固相中(̄B)に保持されて本発明の抗菌ならびに殺菌作用を有するAMAS組成物が得られる。抗菌剤をAMASに付与するためのイオン交換はバッチ法やカーカム法の何れの方法も好適である。

上述の方法により得られる本発明の抗菌性のAMAS組成物は各種の細菌やカビに対する抵抗性が極めて大であり、優れた殺菌力を発揮することが後述の試験により確認された。即ち本品を用いて *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Candida albicans*, *Trichophyton mentagrophytes* 等の細菌に対する抗菌性の評価テストや *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger* 等の真菌に対する死滅率の測定を実施して、本品が強力な抗菌能と殺菌能を有することが確認された。さらに *Aspergillus niger* (ATCC 9642), *Penicillium funiculosum* (ATCC 9644), *Chaetomium globosum* (ATCC 6205), *Trichoderma SP* (ATCC 9645) および *Aureobasidium Pullulans* (ATCC 9348) の5種の被験菌を用いて、これらの胞子を接種し、ASTM-Q21によるカビ抵抗性試験を実施した所、本発明の抗菌性AMASを含む高分子成型体はカビ抵抗性も非常に大きく、また、抗菌効果も長期に亘って持続するため極めて

[$Ag = 0.22\%$ (乾燥品; $SSA = 23\text{ ml/g}$; 出発原料のAMAS, $1.10\text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.51\text{ SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)] についても前記と同一の評価試験を実施して、何れの細菌についても依然として効果があることが確認された。さらに上記のAg-AMASは完全に *Trichophyton mentagrophytes* を死滅させることが判明した(第5-6表参照)。次に上記の0.22%の銀を含有するAg-AMASの500℃(2時間)焼成品についても前述と同様な細菌の評価試験が行われた。その結果加熱品についても細菌に対する充分な効果が確認された。これより見ても抗菌ならびに殺菌作用を有する本発明のAg-AMASの耐熱性は優れており、本品加熱品の抗菌力は依然劣化せず活性が保たれることは明らかである。次に上記のAg-AMAS粉末の代りに、 $Dav = 0.2\text{ }\mu\text{m}$ の銀の低含有量のAg-AMAS粉末[$Ag = 0.047\%$ (乾燥品)]、について真菌の死滅率の測定(30℃で48時間後、生存固体数の測定)を *Aspergillus flavus* および *Aspergillus niger* の2種につ

て効果的であることが判明した(実施例-11)。

次に本発明の抗菌ならびに殺菌作用を有するAMAS中に占める抗菌金属(B)の含有量と抗菌効果の関係について述べる。先ずBとして銀を含有する本発明の抗菌ならびに殺菌作用を有するAMAS(以下Ag-AMASと称する)について述べる。

1.03%の銀を含有する $Dav = 0.2\text{ }\mu\text{m}$ のAg-AMAS粉末[実施例-1-A; $Ag = 1.03\%$ (乾燥品); $SSA = 22\text{ ml/g}$; 出発原料のAMAS, $1.10\text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.51\text{ SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$]を用いて *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* および *Escherichia coli* に対する抗菌性の評価テスト(37℃で18時間培養し阻止形成菌の有無の観察)を行つたが上記の何れの細菌に対しても極めて効果が大きいことが判明した。また前記Ag-AMASは *Trichophyton mentagrophytes* についても効果が確認された。さらに0.22%の銀を含有する $Dav = 0.23\text{ }\mu\text{m}$ のAg-AMAS粉末

にて実施したが、何れの場合も、死滅率は100%であつた。さらに上記より、より銀の低含有量のAg-AMAS粉末[$Ag = 0.02\%$ (乾燥品)]を用いて、*Aspergillus flavus* および *Aspergillus niger* に対する死滅率の測定を実施してそれぞれ死滅率99%および100%を得た(第6表参照)。さらに低含量のAg-AMASについても依然効果が認められた。これらの結果よりも、本発明のAg-AMAS中に占める銀含量は、通常の使用時、0.001~1%の範囲に調整すれば充分な殺菌作用を発揮することは明白である。本発明の抗菌ならびに殺菌作用を有するAMASの効果を最大に発揮するためには、抗菌性金属(B)の最適含有量は対象とする細菌や真菌の種類や使用条件により当然異なってくる。AMAS中のBは、必要に応じて、前述のイオン交換を利用してその濃度を高めればよい。例えばイオン交換を利用して、Ag-AMASを調製して、この中の銀含量を10%以上に保持することも容易に可能である。(実施例-1-C参照)。

銅を含有する本発明の抗菌性組成物 Cu-AMAS について説明する。0.27 重量%の銅を含有する $D_{AV} = 0.2 \mu m$ の Cu-AMAS (Cu = 0.27 重量% (乾燥品)) ; SSA = 56 ml/g ; 出発原料の AMAS , $1.03 Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3.24 SiO_2 \cdot xH_2O$) を用いて真菌の死滅率を *Aspergillus flavus* および *Aspergillus niger* について実施し、前者については 95%、後者については 67% の値を得た。さらに上記と同じ出発原料を用いて合成した銅のより低含量の $D_{AV} = 0.24 \mu m$ の Cu-AMAS 粉末 (但し Cu = 0.064 重量% (乾燥品)) ; SSA = 54 ml/g) を用いて真菌の死滅率の測定を行ない、*Aspergillus flavus* については 90% また *Aspergillus niger* については 57% を得た。これらの抗菌試験からもわかるように、本発明の Cu-AMAS は銅含量 0.06 重量% のような低濃度でも活性は失われずに真菌については依然効果を発揮することが認められる (第 7 表参照)。

亜鉛を 7.26 重量% 含有する $D_{AV} = 0.6 \mu m$ の Zn-AMAS (Zn = 7.26 重量% (乾燥品)) ; SSA =

14.1 ml/g ; 出発原料の AMAS , $1.42 Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6.04 SiO_2 \cdot xH_2O$) を用いて *Aspergillus flavus* に対する死滅率を測定し 39% を得、効果があることが確認された。さらに抗菌性金属イオンとして Pb^{2+} , Bi^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} および Hg^{2+} を含む AMAS を調製し、これらの抗菌性評価や死滅率の測定を行った。この場合の被験菌としては *Escherichia coli* , *Staphylococcus aureus* , *Pseudomonas aeruginosa* , *Aspergillus flavus* , *Aspergillus niger* および *Trichophyton mentagrophytes* が使用され、好結果が得られた (第 8 - 9 表参照)。

本発明に於ては、上述したように、殺菌作用を有する金属として銀、銅、亜鉛、水銀、錫、鉛、亜鉛 (ピスマス)、カドミウムクロムの群より選ばれた何れか 1 種または 2 種以上を複合させて、これらを本発明で特定した AMAS に保持させれば長期活性が持続される強力な抗菌剤が得られる。また 2 種以上の上記金属の複合使用により相乗効

果が発揮され各種細菌や真菌に対する抗菌力や殺菌力はより好ましい状態で発揮される利点がある。

本発明の抗菌性ゼオライト組成物の製造に際して素材として使用される AMAS は、既述の如く、無定形 (非晶質) である。ここに、その製造例を述べる。

製造例 - 1 (AMAS)

本例はモル比 $SiO_2 / Al_2O_3 \cong 2.5$ を有する AMAS の製造例に関するものである。

溶液 - A : 水酸化アルミニウム $[Al(OH)_3 \cdot xH_2O ; x \cong 3]$ 1.06 kg に対して、49 重量% 水酸化ナトリウム溶液 (比重 = 1.51) 1.73 kg と水を加えて得られた混合物を加熱溶解した。次に前記溶解液に対して、さらに水を加え、最終的に全容を 4.5 L に保つた。上記溶液中の微量懸濁物をろ過して透明液を調製した (溶液 - A)。

溶液 - B : 珪酸ナトリウム (JIS - 3 号 ; 比重 = 1.4 ; $Na_2O = 9.5\%$; $SiO_2 = 29\%$) 4.4 kg に対して 49 重量% 水酸化ナトリウム溶液 (比重

= 1.51) 0.13 kg と水とを加えて全容を 4.5 L に保つた。上記溶液中の微量懸濁物をろ過して透明液を調製した (溶液 - C)。

溶液 - C : 49 重量% 水酸化ナトリウム溶液 (比重 = 1.51) 1.6 kg に対して水を加へ全容を 7.8 L に保持した (溶液 - C)。

溶液 - C を反応槽に入れこれを $38^\circ \pm 2^\circ C$ に加熱しつつ 350 rpm の攪拌下に保つた。これに対して前記の溶液 - A および溶液 - C を 40°C 付近に保つてから、これらの液を、同時に、それぞれ個別的に注入し、両者の注入を 55 分で終了した。原料液の混合終了後、スラリー含有液は約 40°C で 270 rpm の攪拌下に 4 時間保つて生成した AMAS の熟成が行われた。熟成終了後、AMAS は遠心分離法によりろ過された。次に上記の AMAS に対して温水洗滌が実施された。水洗はろ過の pH が 10.6 に到達するまで実施された。水洗終了後 AMAS は $100^\circ C \sim 110^\circ C$ で乾燥され、次いで粉砕され最終的に乾燥済みの AMAS 微粉末約 1.99 kg が得られた。

製造例-1の結果:

AMASの乾燥微粉末の収量: 約1.99 kg

化学組成: $1.10 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.51 \text{ SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Dav : 0.2 μm SSA : 222 m^2/g

製造例-2 (AMAS)

本例はモル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \cong 3.2$ を有するAMASの製造例に関するものである。

溶液-A: 水酸化アルミニウム $[\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}; x \cong 3]$ 2.53 kg に対して4.9 g 水酸化ナ

トリウム溶液 (比重=1.51) 2.9 kg と水を加え得られた混合物を加熱して溶解した。次に前記溶解液に対して、さらに水を加え最終的に全容を6.5 L に保つた。上記液中の微量懸濁物をろ過して透明液とした (溶液-A)。

溶液-B: 珪酸ナトリウム溶液 (JIS-3号; 比重1.4; $\text{Na}_2\text{O} = 9.5\%$; $\text{SiO}_2 = 29\%$) 5.5 kg に対して水を加えて全容を7.3 L に保つた。上記溶液中の微量懸濁物をろ過して透明液

Dav : 0.2 μm SSA : 56 m^2/g

製造例-3 (AMAS)

本例はモル比 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \cong 6$ を有する本発明の抗菌ならびに殺菌作用を有する無定形アルミノ組成物の調製に際して必要とするAMAS累材の製造例に関するものである。

溶液-A: 水酸化アルミニウム $[\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}; x \cong 3]$ 1.37 kg に対して4.9 g 水酸化

ナトリウム溶液 (比重=1.51) 3.6 kg と水を加え得られた混合物を加熱して溶解した。次に前記溶解液に対してさらに水を加えて全容を3.6 L に保つた。上記液中の微量懸濁物をろ過して透明液とした (溶液-A)。

溶液-B: コロイダルシリカ (商品名スノーテックス-30) 1.25 kg に対して水を加えて全容を1.08 L に保つた。上記液中の微量懸濁物をろ過して透明液を調製した (溶液-B)。

溶液-C: 4.9 g 水酸化ナトリウム溶液 (比重=1.51) 14.9 kg に水を加えて全容を7.2 L に

とした (溶液-B)。

溶液-C: 4.9 g 水酸化ナトリウム溶液 (比重=1.51) 0.54 kg を水でうすめて全容を3.2 L に保つた (溶液-C)。

溶液-Cを反応槽に入れた後、これを約35℃に加熱して500 rpm 攪拌下に保つた。これに対して約35℃に加熱した溶液-Aおよび溶液-Bを、同時に、それぞれ個別的に注入し、両者の注入を1時間で終了した。原料液の混合終了後、スラリー含有液は約35℃で350 rpm の攪拌下に4時間保つてから生成したAMASは遠心分離法によりろ過された。次に上記のAMASに対して、前述の例と同様に、温水洗条が実施された。次に水洗済みのAMASは100°~110℃で乾燥されてから微粉砕され、最終的にAMASの乾燥微粉末約3.7 kg が得られた。

製造例-2の結果:

AMASの乾燥微粉末の収量: 約3.7 kg

化学組成: $1.03 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.24 \text{ SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

保持した (溶液-C)。

溶液-Cを反応槽に入れ、液温を30℃に保ち300 rpm の攪拌下に保つた。これに対して、約30℃に保持した溶液-Aおよび溶液-Bを、同時に、それぞれ個別的に注入して両者の注入を45分で終了した。原料液の混合を終了後、スラリー含有液は約30℃で400 rpm の攪拌下に2時間50分保つて熟成されてから生成したAMASは遠心分離法によりろ過された。固相は前記製造例と同様に、温水洗条 (ろ過のpHが10.8になるまで実施) が実施され、次いで水洗済みのAMASは100°~110℃で乾燥され、引続き粉砕されて、最終的に乾燥済みのAMASに微粉末4.08 kg が得られた。

AMASの乾燥微粉末の収量: 4.08 kg

化学組成: $1.42 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6.04 \text{ SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Dav : 0.2 μm 以下SSA : 139 m^2/g

前述の製造例1~3により得られる本発明の累

材として使用するAMASは無定形で多孔質であり、SSAは何れも20 μ /g以上に達しており、またDavは何れの場合も1 μ m以下の微粉末が得られている。製造例1〜3で得られるAMASの化学組成は、既述の如くであるが、何れも本発明の抗菌性組成物を調製する上に好ましい充分な交換容量を保持しており、また上記基材の交換イオン(Na⁺)と抗菌性金属イオンとの交換速度は極めて迅速に行われ且つ母体のAMASと抗菌性金属イオンとの結合力は極めて大きい特徴がある。

次に本発明の抗菌ならびに殺菌作用を有するAMAS組成物の調製法に関する実施例について記載する。

実施例-1

実施例-1は銀を含有する本発明のAg-AMAS組成物($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2.51$)の調製例に関するものである。前述の製造例-1で製造されたAMASの乾燥粉末($1.10\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.51\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)約250gを採取して、これに0.05M AgNO_3 (実施例-1-A), 0.3M

AgNO_3 (実施例-1-B)、または0.6M AgNO_3 (実施例-1-C) 溶液500 μ l添加して得られた混合物を室温で350rpmの攪拌下に5時間保持してAMASのイオン交換可能なNa⁺の一部をAg⁺により交換した。上述のイオン交換反応を終了後戸過され、得られた固相は水洗されて固相中に存在する過剰のAg⁺を除去した。次いで水洗を終了したAg-AMASは100 $^{\circ}$ 〜110 $^{\circ}$ Cで乾燥された後微粉末にされた。本例の結果を第1表に記載した。

第1表. 本発明の銀を含有するAg-AMAS組成物の調製(実施例-1)

実施例の 番号	原料のAMAS (製造例-1) の重量	Ag-AMAS (乾燥品) の重量	AgNO ₃ 溶液 の濃度と使用量 (500 μ l)	Ag-AMAS中のAg-含量 Ag% (乾燥基準)	Ag% (無水基準)
1-A	約250g	220g	0.05M AgNO_3 (500 μ l)	1.03	1.11
1-B	・	202g	0.3M AgNO_3 (500 μ l)	6.02	6.90
1-C	・	218g	0.6M AgNO_3 (500 μ l)	11.35	13.06

実施例-2

本例は銅を含有する本発明のCu-AMAS組成物($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3.24$)の調製例に関するものである。前述の製造例-22で製造されたAMASの乾燥粉末($1.03\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.24\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)約100g (実施例2-A)または約250gr (実施例-2-B)を採取して、これに前者では0.02M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液500 μ l、後者では0.6M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液500 μ lを加え、さらに、水でうすめて全容を第2表の如く保持した。次に得られた混合液を360rpmの攪拌下に6時間保持してAMASのイオン交換可能なNa⁺で一部をCu²⁺で交換した(常温のイオン交換)。上記のイオン交換終了後、戸過され、得られた固相は水洗されて固相中に存在する過剰のCu²⁺が除去された。次いで水洗終了済みのCu-AMASは100 $^{\circ}$ 〜110 $^{\circ}$ Cで乾燥された後、微粉末にされた。

本実施例の結果を第2表に記載した。本例で得られたCu-AMASのDavは何れも0.2 μ mであり、

一方SSAは実施例-2-Aおよび実施例-2-Bではそれぞれ56ml/ℓおよび59ml/ℓであった。

第2表. 本発明の銅を含有するCu-AMAS組成物の調製(実施例-2)

実施例の番号	原料のAMAS (製造例-2)	Cu(NO ₃) ₂ 溶液の濃度と使用量	全容量	Cu-AMAS (乾燥品) の収量	Cu-AMAS中のCu-含量 Cu多 (乾燥基準) (無水基準)
2-A	約100g	0.02M Cu(NO ₃) ₂ (200ml)	約360ml	97g	0.27
2-B	約250g	0.06M Cu(NO ₃) ₂ (500ml)	約500ml	245g	8.33
					9.25

実施例-3

本例は亜鉛を含有する本発明のZn-AMAS組成物($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6.04$)の調製例に関するものである。前述の製造例-3で製造されたAMASの乾燥粉末($1.42\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6.04\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)約250gを採取して、これに0.1Mで $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (実施例-3-A)または1.0M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (実施例-3-B)溶液500mlを加え得られた混合物を400rpmの撹拌下に7時間保持してAMASのイオン交換可能な Na^+ の一部を Zn^{2+} で交換した(常法のイオン交換)。次に生成物は尹過され、引攪き得られた固相は水洗されて固相中に存在する過剰の Zn^{2+} が除去された。水洗終了済みのZn-AMASは $100^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ で乾燥された後、微粉末にされた。

本実施例の結果を第3表に記載した。本例で得られたZn-AMAS Dav は何れも0.6μmであり、一方SSAはほぼ同じで、実施例-3-Aおよび実施例-3-Bではそれぞれ140ml/ℓおよび141ml/ℓの値が得られた。

第3表. 本発明の亜鉛を含有するZn-AMAS組成物の調製(実施例-3)

実施例の番号	原料のAMAS (製造例-3)	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液の濃度と使用量	Zn-AMAS (乾燥品) の収量	Zn-AMAS中のZn-含量 Zn多 (乾燥基準) (無水基準)
3-A	約250g	0.1M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (500ml)	230g	1.64
				1.77
3-B		1.0M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (500ml)	243g	4.51
				5.02

実施例-4~9

実施例-4~9は本発明の抗菌性AMAS組成物であるBi-AMAS(Dav=0.1 μ m), Cr-AMAS(Dav=0.1 μ m), Sn-AMAS(Dav=0.2 μ m), Hg-AMAS(Dav=0.2 μ m), Pb-AMAS(Dav=0.4 μ m)およびCd-AMAS(Dav=0.2 μ m)の調製例を示したものである(第4表)。

第4表 本発明の抗菌性AMAS組成物の調製(実施例-4~7)

実施例の番号	原料のAMASの乾燥粉末	塩類溶液の濃度と使用量	抗菌性AMAS(乾燥品)の収量	抗菌性AMAS中の抗菌性金属の含量M%	乾燥基時(無水基時)M%
4	約50g	0.05M Bi(NO ₃) ₃ (150ml)	Bi-AMAS (41g)	Bi (3.85)	Bi (4.30)
5	,	0.05M Cr(NO ₃) ₃ (150ml)	Cr-AMAS (46g)	Cr (2.29)	Cr (2.53)
6	,	0.05M SnCl ₄ (150ml)	Sn-AMAS (42g)	Sn (1.83)	Sn (1.10)
7	,	0.05M Hg(NO ₃) ₂ (150ml)	Hg-AMAS (45g)	Hg (5.24)	-
8	約100g	0.3M Pb(NO ₃) ₂ (300ml)	Pb-AMAS (75g)	Pb (5.66)	Pb (5.97)
9	,	0.3M Cd(NO ₃) ₂ (300ml)	Cd-AMAS (28g)	Cd (4.17)	Cd (4.41)
注	原料のAMAS: 0.86Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2.56SiO ₂ ·xH ₂ O; SSA=29wt%				
備考	加水分解によるAMAS相へ塩基性塩や酸化物の析出を防止するため0.05M Bi(NO ₃) ₃ および0.05M SnCl ₄ 溶液はそれぞれHNO ₃ およびHClを少量添加して酸性に保持してイオン交換を実施				

出発原料としてはSSA 29wt%を有する第4表記載の組成を有するAMASの乾燥品が使用された。実施例4~7ではAMAS約50gと、表記の如く、0.05M塩類溶液の150mlが使用され、これらの混合物は360rpmで4時20分攪拌下に保持されAMASのNa⁺の一部が表記の如き抗菌性金属イオンで置換(常温のイオン交換)されて抗菌ならびに殺菌作用を有するAMAS組成物が得られた。表記M-AMASの水洗・乾燥は前述の実施例に準じて実施された。

本実施例(4~9)で得られた何れの抗菌性M-AMAS組成物も、Davは前記の如く、微細粒子より構成され、またSSAは何れも30wt%以上に達している。本例の抗菌性AMAS組成物は何れも多孔質で、水に難容である。抗菌性の金属イオンMのBi³⁺, Cr³⁺, Sn²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺, およびCd²⁺は本発明で特定したAMASの母体に安定に結合して存在するため、これらの金属イオンの固相よりの析出は僅少であり、従つて安定性も極めて高い利点がある。M-AMAS組成

物の解離も好ましい状態で進行するので、これらもとづく細菌や真菌に対する殺菌作用はM-AMAS母体の活性点を中心にして強力に行われ、その結果、公知の殺菌剤に見られない好ましい効果が確認された(後述の抗菌力の評価試験参照)。

次に本発明の抗菌ならびに殺菌作用を有する典型的な無定形アルミノ珪酸塩組成物の細菌や真菌に対する抗菌能を評価するために、抗菌力の評価試験、死滅率の測定、ならびにカビ抵抗性試験が実施された。抗菌力の評価法は下記によつた。

方法：被験物質を100mg/mlの濃度に懸濁し、ディスクにしみこませた。

培地は、細菌類についてはMueller

Hinton 培地、真菌についてはサブロー-来天培地を使用した。

被験菌は、生理食塩水に10⁸個/ml希釈させ、培地に0.1mlコンラージ綿で分散させた。

被験ディスクをその上にはりつけた。

判定：細菌類は、37℃18時間で阻止帯形成の有無を観察した。

真菌は、30℃1週間後判定した。

また死滅率の測定は下記により実施された。

被験菌の孢子懸濁液(10⁶個/ml)1mlを被験物質懸濁液(500mg/ml)9mlの中へ注入混釈し、24時間30℃で作用させた。その0.1mlをサブロー寒天培地に分散させ、30℃48時間後、生存個体数測定し、死滅率を求めた。

本発明の銀を含有するAg-AMAS組成物について抗菌性評価試験の結果を第5表に示した。実施例-1-Aで得られたAg-AMAS(Ag=1.03%(乾燥基準))は表記の何れの被験菌に対しても良好な阻止帯形成を示し、これは優れた抗菌力を有することが判明した。さらに上例と同種のAMAS素材を使用して調製されたより銀の低含量の2種のAg-AMAS(Ag=0.22%およびAg=0.02%(乾燥基準))も、表記の如く、優れた抗菌能を保持することが認められた。本発明のAg-AMAS組成物と公知の銀(金属)の抗菌能を比較する目的で同一試験条件のもとで抗菌性の

評価試験が実施された(第5表・比較例-1)。

比較例-1では金属状銀として325メッシュの銀粉末(市販品)がAg-AMAS中の銀量に比べて極端に多量使用されたが、表記の3種の細菌類に対しては阻止帯の形成は全く認められなかつた。

従つてこれの効果は本発明の抗菌性組成物に遙かに及ばないことは明かである。

第5表. 抗菌性の評価試験(Ag-AMAS)

被験菌 \ 抗菌性組成物	Ag-AMAS Ag=1.03% (実施例-1-A)	Ag-AMAS Ag=0.22%	Ag-AMAS Ag=0.02%	銀粉末 325メッシュ (比較例-1)
<i>Escherichia coli</i>	+	+	+	-
<i>Staphylococcus aureus</i>	+	+	+	-
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	+	+	+	-

銀含量：%(乾燥基準)

次に被験菌として *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger* および *Trichophyton mentagrophytes* を用いて死滅率の測定が本発明の Ag-AMAS 組成物に対して実施され優れた結果が得られた。(第6表参照)。Ag として 0.02%, 0.047% および 0.22% を含有する Ag-AMAS 組成物(原料の AMAS 素材は実施例-1-A のそれと同一)について死滅率の測定が行われたが、何れの Ag-AMAS についても、*Aspergillus niger* に対する死滅率は 100% であつた。また *Aspergillus flavus* に対する死滅率は、Ag が 0.02% の Ag-AMAS では、99% であり、一方 Ag が 0.047% および 0.22% の Ag-AMAS では何れも 100% であつた。さらに Ag-AMAS (Ag=0.22%) は *Trichophyton mentagrophytes* に対しても死滅率 100% で優れた殺菌力を有することが認められた。本発明の抗菌性組成物と公知の銀(金属)の殺菌力を比較するために、同一の試験条件のもとで *Aspergillus flavus* に対する死滅率の測

定が実施された(第6表比較例-2)。比較例-2では 325メッシュの銀粉末(市販品)が上記の Ag-AMAS 中の銀量に比べて極端に多量に使用されているにもかかわらず死滅率は 0% である。比較例-2と本品の比較よりも、本発明の抗菌性組成物が公知の抗菌剤よりも優れた効力を発揮することは明白である。

第6表、死滅率の測定(%)

抗菌性組成物	<i>Aspergillus flavus</i>	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Trichophyton mentagrophytes</i>
Ag-AMAS Ag=0.02%	100	100	100
Ag-AMAS Ag=0.047%	100	100	100
Ag-AMAS Ag=0.22%	99	100	100
銀粉末 325メッシュ (比較例-2)	0	100	100

銀含量: % (乾燥基準)

次に銅を含有する Cu-AMAS (Cu=0.27% (乾燥基準); 実施例-2-A) を用いて、*Aspergillus flavus* および *Aspergillus niger* の死滅率の測定が行われ、前者では 90% 後者では 57% の値が得られた(第7表参照)さらに、銅のより低含量の Cu-AMAS (Cu=0.064% (乾燥基準); AMAS 素材は実施例-2-A の調製に使用したものと同一)を用いて、*Aspergillus flavus* および *Aspergillus niger* の死滅率の測定が行われ前者では 90%、後者では 57% の値が得られたこれらの結果より見ても本発明の銅低含量の Cu-AMAS でも依然効果が認められる。

亜鉛を含有する本発明の Zn-AMAS についても、前記と同様に、真菌 *Aspergillus niger* に対する死滅率の測定が実施され、Zn-AMAS (Zn=1.64% (乾燥基準); 実施例-3-A) では 17% の死滅率が得られ、一方より高濃度の亜鉛を含む Zn-AMAS (Zn=7.26% (乾燥基準); AMAS 素材は実施例-3-A の調製に使用したと同一)を用いて 39% の死滅率が確認された。

第7表. 死滅率の測定(%)

抗菌性組成物	Aspergillus flavus	Aspergillus niger
Cu-AMAS Cu=0.27% (実施例-2-A)	95	67
Cu-AMAS Cu=0.064%	90	57
Zn-AMAS Zn=1.64% (実施例-3-A)	17	
Zn-AMAS Zn=7.26%	39	
Ag-Cu-AMAS Ag=0.59% Cu=3.47% (実施例-10)	100	100

抗菌金属の含量：% (乾燥基準)

実施例-10(第7表)は本発明の複合抗菌性組成物に関するものである。本例では銅および銀を含有するAg-Cu-AMAS(Ag=0.59% ; Cu=3.47% (乾燥基準) ; 原料素材は製造例-2により得られた $1.03\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.24\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の組成を有するAMAS使用)を使用してAspergillus flavus およびAspergillus nigerの真菌についての死滅率の測定が行われ、何れの菌でも100%の値が得られた。本例の如き、2種の抗菌性金属を複合させて本発明で特定したAMASに安定に保持させた場合は、相乗効果にもとづいて、より好ましい状態で殺菌作用が発揮される利点がある。

第8表. 抗菌性の評価試験(実施例7&9)

被験菌	実施例-9 cd-AMAS	実施例-7 Hg-AMAS
Escherichia coli	-	+
staphylococcus aureus	+	+
Pseudomonas aeruginosa	-	+
Aspergillus flavus	+	+
Aspergillus niger	+	+
Trichophyton mentagrophytes	+	+

実施例-4-9(第4表)で調製された本発明の抗菌性AMAS組成物についての抗菌力の試験の結果を第8表および第9表に記載した。第8表に示したように、cd-AMAS(実施例-9)使用時、Escherichia coliおよびPseudomonas aeruginosaを除いた他の4種の菌については良好な阻止帯の形成が認められ、一方Hg-AMAS(実施例-7)使用時は6種の何れの菌に対しても良好な阻止帯の形成が認められ優れた抗菌力を有することが判明した。さらに実施例-4-9で得られた抗菌性組成物を用いて、表記の3種の菌

についての死滅率の測定が行われた(第9表)。

これらの結果よりBi-AMAS, Cu-AMAS, Sn-AMAS, Hg-AMAS, Pb-AMAS, およびCd-AMASが抗菌能を有することは明らかである。前記の抗菌性組成物中の抗菌性金属と母体の特定したAMASは化学的にも安定結合をしており、これらの組成物は水に難容である。母体よりの抗菌性金属の溶出はppb単位であり、これは安定性より見ても好ましい。

表9 殺菌率の測定(%)

実施例の 番号と種類	Aspergillus flavus	Aspergillus niger	Trichophyton montagrophytes
4(B1-AMAS)	24	24	24
5(Cr-AMAS)	26	26	26
6(Sn-AMAS)	73	82	82
7(Hg-AMAS)	100	100	100
8(Pb-AMAS)	100	75	85
9(Cd-AMAS)	100	100	100

のプレートに成型された。

前記のプレートは切断されて試験片(70×70mm)が調製され、これを用いてカビ抵抗性試験が、ASTM-Q21により、実施された。被検菌としては *Aspergillus niger*(ATCC 9642)、*Penicillium Funiculosum*(ATCC 9644)、*Chaetomium globosum* C ATCC 6205)、*Trichoderma* Sp(ATCC 9645) および *Aureobasidium Pullulans* (ATCC 9348) の5種が使用され、これらの胞子が接種された。培地としては下記の組成が使用された。

培地: K_2HPO_4 (0.7g); KH_2PO_4 (0.7g); $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (0.7g); NH_4NO_3 (1.0g); $NaCl$ (0.005g); $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (0.002g); $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (0.002g); $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ (0.001g); Agar (15g); 純水 (1000ml)。

培地は25±2℃で、湿度(R.H.) 90±5%で40日間にわたって実施された。試験結果を第10表に示した。

本発明の抗菌ならびに殺菌作用を有する微細なAMAS組成物は、例えば2000~5000℃の温度領域で、加熱することにより、その中の水分は容易に1%以下または殆んど0%までに除去される。かかる状態に活性化された微粒子(Dav 5μm以下)の高分子体への分散は良好に行われるので抗菌フィルターとして好適である。活性化された本発明の抗菌能を有する微粒子は紙、繊維、プラスチック、ゴム、顔料、塗料等の分野への利用が考えられる。

実施例-11

本実施例は抗菌フィルターとしての具体的応用例に関するものである。実施例-10(第7表参照)に記載した抗菌性を有するAg-Cu-AMAS組成物[Ag=0.59%; Cu=3.47%(乾燥基準)]は300℃に1時間25分加熱され活性化された。次に、これを粉砕してDav=0.3μmの微粒子が得られた。上記の微粒子をポリエチレンテップ(L.D.P.E.)に対して2%添加後、混合物は約185℃で20分間混和された。次に混和物は同温度で45kg/cm²の荷重で加圧されて厚さ0.8mm

第10表 カビ抵抗試験

被検体 (プレート)	評価記号	備考
実施例-11	0	菌の発育が全くない
比較例-3	2	菌が10~30%発育する

比較例-3では実施例-11で使用したと同じポリエチレンテップ(L.D.P.E.)を用いて厚さ0.8mmのプレート(70×70mm: Ag-Cu-AMAS未添加)が作成され空試験に供せられた。実施例-11と比較例-3の比較よりも、本発明の抗菌作用を有する無定形アルミノ珪酸塩組成物はカビに対する抵抗性が非常に優れていることは明らかである。

本発明の抗菌ならびに殺菌作用を有するアルミノ珪酸塩は、既述のように無定形である。典型例として本品のX線回折図を第1~5図に示した。第1図に実施例-1-Aで得られたAg-AMAS[Ag=1.03%(乾燥基準)]のX線回折を示し

たが、図中の1、2、3および4の記号はそれぞれ乾燥粉末、350℃、450℃、および550℃焼成品のX線回折図に関するものである。これよりみても本品は無定形（非晶質）で耐熱性も高いことが判明する。第2図に実施例-1-Cで得られた比較的銀含量の高いAg-AMAS[Ag=11.35%（乾燥基準）]のX線回折図を示したが図中の1、2、3および4の記号はそれぞれ乾燥粉末、350℃、450℃および550℃焼成品に関するものである。乾燥品や焼成されたいづれのAg-AMASも無定形である。第3図には実施例-2-Aで得られたCu-AMAS[Cu=0.27%（乾燥基準）]のX線回折を示したが図中の1、2、3および4はそれぞれ乾燥品、350℃、450℃および550℃焼成品に関するものである。乾燥品や焼成されたいづれのCu-AMASも無定形であることが判明する。第4および第5図に、それぞれ実施例-3-Aで得られたZn-AMAS[Zn=1.64%（乾燥基準）]および実施例-3-Bで得られたZn-AMAS[Zn=4.51%

とした。

溶液-C：4.9%水酸化ナトリウム溶液（比重=1.51）10.8kgに対して水を加へ全容を6.3ℓに保つた（溶液-Cのアルカリ度=2.16N）。溶液-C（6.3ℓ）を反応槽に入れた後、約35℃に加熱して450rpmの攪拌下に保つた。これに対して溶液-A（約35℃；12.9ℓ）および溶液-B（約35℃；14.5ℓ）をそれぞれ個別的に注入し両者の注入を70分で終了した。前記溶液-Aおよび溶液-Bの溶液-Cへの注入に際しては、両液の注入開始から終了まで一貫して、得られる混合物中のSiO₂/Al₂O₃モル比は1.79（Si/Al=3.58）に保持された。本実施例に於ては、原料液の混合終了時のNa₂O/Al₂O₃モル比は1.99またNa₂O/SiO₂モル比は1.11であつた。原料液の混合終了後、スラリー含有液は約35℃で350rpmの攪拌下に3時間保つてから生成した無定形アルミノ珪酸塩は遠心分離法により戸過された。次に上記の珪酸塩に対して温水洗滌

（乾燥基準）]の乾燥粉末のX線回折図を示したが、何れの抗菌性組成物も完全に無定形である。写真-1（フススケール：1mm）は実施例-2-Aで得られたCu-AMASの電顕写真を示したものであるが、これは明かに無定形である。

参考例1

本参考例は無定形アルミノ珪酸塩の製造に関するものである。本実施例に於ては原料液として下記の溶液が実施された。

溶液-A：水酸化アルミニウム（Al(OH)₃・

xH₂O；x≒3）5.05kgに対して4.9%水酸化ナトリウム溶液（比重=1.51）5.8kgと水を加へ、得られた混合物を加熱して溶解した。次に前記溶解液に対して、さらに水を加え最終的に全容を12.9ℓに保つた。上記液中の微量懸濁物を戸過して透明液とした。

溶液-B：珪酸ナトリウム溶液（JIS-3号；

比重=1.4；NO₂O=9.5%；SiO₂=2.9%

1.1kgに対して水を加えて全容を14.5ℓに保つた。上記液中の微量懸濁物を戸過して透明液

が実施された。この場合水洗は、戸液のpHが10.6に到達する迄実施された。水洗終了後、無定形珪酸塩は10℃付近で乾燥され、次いでブラウン粉砕機で解砕され最終的に乾燥研みの無定形アルミノ珪酸塩の微粉末7.39kgが得られた。

本実施例に於ては無定形アルミノ珪酸塩のX線回折図を第7図として示す。

本発明の抗菌ならびに殺菌作用を有する無定形アルミノ珪酸塩組成物の主な特徴ならびに効果を下記に要約する。

1. 比較的少量の使用でカビや細菌に対して優れた抗菌作用を発揮する。
2. 従来の有機系の抗菌剤に比較して本発明の抗菌組成物は無機系で構成されているために極めて安定で蒸気圧も極めて小さく（不揮発性）、耐熱性も高い特徴がある。
3. 本組成物は水に難容であり、水中への移行は常温～高温下でも無視しうる程の微量であるため安全性も高い。

4. 本抗菌性組成物の構成成分の一つである抗菌イオンは無定形アルミノ珪酸塩の母体と安定に結合しており、多孔質の母体の活性点に位置する抗菌イオンにもとづく殺菌は公知の液状抗菌剤に比較してより強力に実施される利点がある。

5. 本品の分散性は優れており種々の高分子材料の添加材(フィラー)として用途が期待される。

6. 本品は無臭で、化学的にも安定で構造的変化を起さず、長期に亘り抗菌効果が持続する利点がある。

7. 本抗菌性組成物は水溶液相や固相中でも好ましい抗菌作用を発揮する。

上記の特徴ならびに効果を有する本発明の抗菌作用を有する無定形アルミノ珪酸塩組成物の抗菌剤としての用途は広汎な分野に亘ることが期待される。

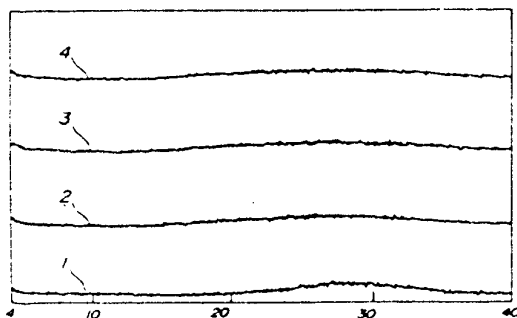
4. [図面の簡単な説明]

第1-5図はX線回折図に関するものである。
第1図は実施例-1-Aで得られたAg-AMAS、
第2図は実施例-1-Cで得られたAg-AMAS、

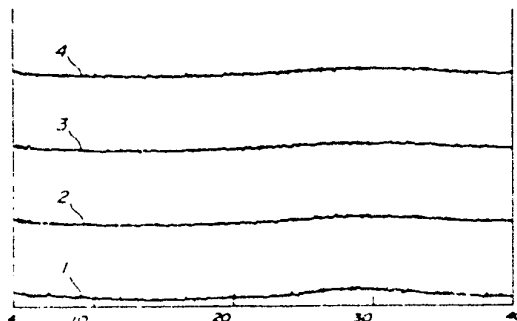
第3図は実施例-2-Aで得られたCu-AMAS、
第4図は実施例-3-Aで得られたZn-AMAS、
さらに第5図は実施例-3-Bで得られたZn-AMASに関するものである。第6図は実施例-2-Aで得られたCu-AMASの電顕写真である。第6図は白抜き部分の長さは1 μ mである。第7図は参考例1で得られた無定形アルミノ珪酸塩の乾燥粉末のX線回折を示す。~~第8図は本発明の無定形アルミノ珪酸塩の吸水性の経時変化。~~第8図および第9図はそれぞれ一部カルシウムおよびカリウムに転換された無定形アルミノ珪酸塩のX線回折を示したものである。次に、第10図は無定形アルミノ珪酸塩の電顕写真である。第10図における白抜き部分の長さは1 μ mである。

代理人 井堀士 湯浅 恭三
(外5名)

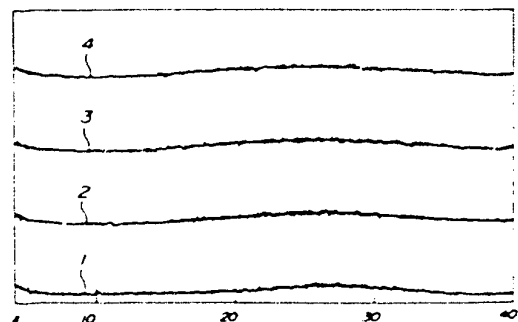
第1図



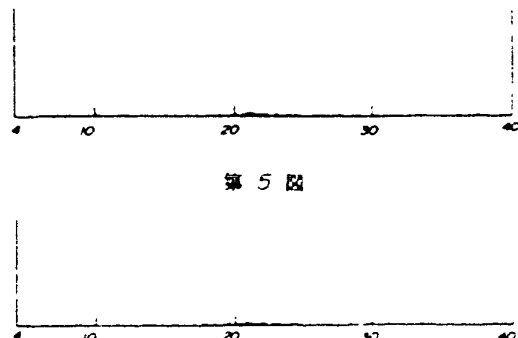
第2図



第3図



第4図



第5図

6. 補正の内容

(1) 明細書第23頁第10行の次に、新行で始まる下記を挿入する。

「製造例-4」

本実施例は無定形アルミノ珪酸塩の製造に関するものである。本実施例に於ては原料液として下記の溶液が調製された。

溶液-A：水酸化アルミニウム[Al(OH)₃]

xH₂O;x ≒ 3] 2.12 kgに対して、4.9%水酸化ナトリウム溶液(比重=1.51) 3.45 kgと水とを加え得られた混合物を加熱して溶解した。次に前記溶解液に対して、さらに水を加え、最終的に全容量を8.9 lに保った。上記液中の微量懸濁物をろ過して透明液とした。

溶液-B：珪酸ナトリウム(JIS-3号;比重=1.4;Na₂O=9.5%;SiO₂=29%)

8.7 kgに対して4.9%水酸化ナトリウム溶液(比重=1.51)、0.25 kgと水を加えて全容を8.9 lに保った。上記液中の微量懸濁

物をろ過して透明液とした。熟成終了後、無定形アルミノ珪酸塩は遠心分離法によりろ過された。次に上記の珪酸塩に対して温水洗滌が実施された。水洗はろ液のpHが10.5に到達するまで実施された。水洗を終了した珪酸塩は100℃付近で乾燥され、次いでブラウン乾砕機で解砕され、最終的に乾燥済みの無定形アルミノ珪酸塩の重量が4.1 kgが得られた。

本実施例の合成に於ては、合成の途中にて第1表ならびに第2表記載の如く、水溶液ならびに固相の試料採取が行われ各種の試験に供された。」

(2) 明細書第55頁下から3行の「無定形」の前に「製造例-4で得られた」を挿入する。

物をろ過して透明液とした。

溶液-C：4.9%水酸化ナトリウム溶液(比重=

1.51) 3.1 kgに対して水を加え全容を

15.6 lに保持した。(溶液-Cのアルカリ

度=2.42 N) 溶液-C(15.6 l)を反応槽

に入れた後約40℃に加熱して350 rpmの

撹拌下に保った。これに対して、溶液-A(約

40℃; 8.9 l)および溶液-B(約40℃;

8.9 l)をそれぞれ個別的に注入し、両者の

注入を1時間40分で終了した。上記の溶液

-Aおよび溶液-Bの溶液-Cへの注入に際

しては、両液の注入開始から終了まで一貫し

て、得られる混合物中のSiO₂/Al₂O₃のモ

ル比は3.38(Si/Al=6.76)に保持さ

れた。本実施例に於ては、原料液の混合終了

時のNa₂O/Al₂O₃のモル比は4.43また

Na₂O/SiO₂のモル比は1.31であった。

原料液の混合終了後、スラリー含有液は約

40℃で250 rpmの撹拌下に5時間保って

生成した無定形アルミノ珪酸塩の熟成が行